

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

MARTIN ANGERMANN  
PRIMARY EXAMINER  
GROUP 1-10

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-036582

(43)Date of publication of application : 18.02.1991

(51)Int.Cl.

G03H 1/02  
G03F 7/027

(21)Application number : 01-172635

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &  
TECHNOL

(22)Date of filing : 03.07.1989

(72)Inventor : ICHIHASHI TAICHI  
TANIGAWA HIDEO  
NAGATA AKIRA

### (54) HOLOGRAM RECORDING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve laser photosensitivity and diffraction efficiency by using allyl diglycol carbonate as a chief material monomer and 2, 2-bis[3, 5- dibromo-4-(2-methacryloyl oxyethoxy)phenyl]propane as an auxiliary material monomer.

CONSTITUTION: The recording material consisting of the allyl diglycol carbonate, the 2, 2-bis[3, 5-dibromo-4-(2-methacryloyl oxyethoxy)phenyl]propane and a photopolymn. initiator is adopted for the photopolymerizing material contg. plural kinds of monomers having the photoreactivity and refractive index varying largely from each other. Such recording material is inserted between two sheets of surface materials and is subjected to a heating treatment; thereafter, the material is irradiated with coherent light. The refractive index modulation is executed simply by exposing the photosensitive plate in this way and the diffraction efficiency and resolving power, etc., are enhanced. The shifting of the surface materials, such as glass, during the operation does not arise.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(2)

L2 ANSWER 1 OF 1 JAPIO COPYRIGHT 1999 JPO and Japio  
AN 91-036582 JAPIO  
TI HOLOGRAM RECORDING METHOD  
IN ICHIHASHI TAICHI; TANIGAWA HIDEO; NAGATA AKIRA  
PA AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL, JP (GO 000114)  
PI JP 03036582 A 19910218 Heisei  
AI JP 89-172635 (JP01172635 Heisei) 19890703  
SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Unexamined Applications, Section: P, Sect.  
No. 1197, Vol. 15, No. 172, P. 103 (19910430)  
IC ICM (5) G03H001-02  
ICS (5) G03F007-027  
CC 29.2 PRECISION INSTRUMENTS - Optical equipment  
29.1 PRECISION INSTRUMENTS - Photography and cinemaphotograpy  
CT R002 COMMON - Laser  
R009 COMMON - Holography  
AB PURPOSE: To improve laser photosensitivity and diffraction efficiency  
by using allyl diglycol carbonate as a chief material monomer and 2,  
2-bis(3,  
5- dibromo-4-(2-methacryloyl oxyethoxy)phenyl)propane as an auxiliary  
material monomer.  
CONSTITUTION: The recording material consisting of the allyl diglycol  
carbonate, the 2, 2-bis(3, 5-dibromo-4-(2-methacryloyl  
oxyethoxy)phenyl)propane and a photopolymn. initiator is adopted for  
the  
photopolymerizing material contg. plural kinds of monomers having the  
photoreactivity and refractive index varying largely from each other.  
Such  
recording material is inserted between two sheets of surface  
materials and  
is subjected to a heating treatment; thereafter, the material is  
irradiated with coherent light. The refractive index modulation is  
executed simply by exposing the photosensitive plate in this way and  
the  
diffraction efficiency and resolving power, etc., are enhanced. The  
shifting of the surface materials, such as glass, during the operation  
does not arise.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-36582

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>G 03 H 1/02  
G 03 F 7/027

識別記号

5 0 2

庁内整理番号

8106-2H  
7144-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)2月18日

審査請求 有 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ホログラム記録方法

⑯ 特 願 平1-172635

⑰ 出 願 平1(1989)7月3日

⑱ 発 明 者 市 橋 太 一 大阪府豊能郡豊能町光風台3-3-16

⑲ 発 明 者 谷 川 英 夫 大阪府池田市伏尾台3-8-28

⑳ 発 明 者 永 田 章 大阪府豊能郡豊能町東ときわ台4-6-13

㉑ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

㉒ 指定代理人 工業技術院 大阪工業技術試験所長

## 明 細 書

## 1 発明の名称

ホログラム記録方法

## 2 特許請求の範囲

アリルジグリコールカーボネートと、2、2-ビス(3、5-ジブプロモ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル)プロパンと、光重合開始剤とを含有する光重合組成物を2枚の表面材の間に挟み、これを加熱処理した後、可干渉性を照射することを特徴とするホログラム記録方法。

## 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はホログラム記録方法に関し、特に加熱処理した光重合性組成物を用いたホログラム記録方法に関する。

## (従来の技術)

ホログラムは、レーザー等の可干渉光の干渉パターンを感光材料等に記録したものである。これらは三次元画像作成や光学素子等として利用されている。ホログラム記録用の材料として要求される特性は、He-Ne(波長633nm)、Ar(波長515、488nm)、He-Cd(波長442nm)等のレーザー光に感光性があること、ホログラムの回折効率が高いこと、解像力が高いこと、現像処理が簡単であること等である。現在までに実用的な感光材料として、重クロム酸ゼラチンや通常の写真材料に用いられている銀塩乾板に漂白処理を施したものが知られている。しかし、銀塩は高い感度を持ち、また重クロム酸ゼラチンは高い回折効率を有するものの、ホログラム作製の処理が複雑で、特に湿式の現像定着処理が必要という欠点がある。この問題を克服する方法として、本発明者等は先に、光反応性と屈折率が大きく異なるアリル基含有モノマーと臭素含有芳香族

モノマーとを組み合わせた液状のホログラム記録材料を開示した(特開平1-127686号)。(発明が解決しようとする問題点)

しかし、液状であるがゆえに、ガラスやプラスチックなどの表面材の間に注入したままであると、手に付着したり、表面材がずれたりするなど必ずしも満足できるものではなかった。さらに、ホログラム記録中に組成物の流動があったりして、記録が不能になるか、再現性良く行なうのに障害になっていた。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、アリル基含有モノマーと臭素含有芳香族モノマーとを組み合わせた組成物につき、さらに詳細な研究を行なった結果、該組成物を加熱処理して固定化し、可干渉性光を照射すると良好な結果を得ることを見出した。

すなわち、本発明は、アリルジグリコールカーボネートと、2、2-ビス(3、5-ジプロモ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェ

ニル)プロパンと、光重合開始剤とを含有する光重合組成物を2枚の表面材の間に挟み、これを加熱処理した後、可干渉性光を照射することを得とするホログラム記録方法に関する。

場合がある。  
光重合開始剤としては、He-Ne(波長633nm)、Ar(波長515、488nm)、He-Cd(波長442nm)等のレーザー光を吸収してラジカルを発生するものが用いられる。良く知られた光重合開始剤としては、ハロゲン、一酸化炭素、過酸化物等のラジカル発生剤と色素との組み合わせがある。例えば、ベンジルーミヒラケトン、ベンジルーアクリジンイエロー、ハロゲン化合物-メロシアニンなどである。添加量は、モノマー全量に対してラジカル発生剤および色素がそれぞれ0.5~10wt%程度使用される。

これら以外に、前記の主剤と副剤の混合物の粘度を調節し、相溶性を良くするために、スチレン、2、2-ビス(4-メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートなどの光重合性モノマーを、主剤と副剤の合計量の同量程度まで加えてもよい。また、少量の有機溶媒も同様の目的で加えてもよ

い。例えば、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン等がモノマー全量に対して0.5~20wt%程度使用される。

表面材は、ガラス板、プラスチック板、プラスチックフィルムなど、透明性の良いものが使用される。  
加熱処理は、2枚の表面材の間に光重合組成物を注入した後、これを50~200°Cに設定したオーブン内に数分~数十分放置することで行なわれる。取り出して室温にもどしても、モノマー結晶の析出はなく、表面材がずれることもない。次にこの乾版を用いてホログラム作製をするのであるが、一般に良く知られた方法と同様にしてできるので、ここでの説明は省略する。

(作用)  
表面材に覆われた光重合性組成物全体を加熱処理すると、該組成物が熱重合し、高粘度状態ないしほとんど固体状態にまで達す。この結果、表面材が動いたり、割られたりしない程度に固定化さ

(作用)

表面材に覆われた光重合性組成物全体を加熱処理すると、該組成物が熱重合し、高粘度状態ないしほとんど固体状態にまで達す。この結果、表面材が動いたり、割られたりしない程度に固定化さ

(作用)

表面材に覆われた光重合性組成物全体を加熱処理すると、該組成物が熱重合し、高粘度状態ないしほとんど固体状態にまで達す。この結果、表面材が動いたり、割られたりしない程度に固定化さ

れる。このように処理した乾板は、まだ十分に光重合性能を残存しているため、可干渉性光を照射して情報の書き込みをすると、低反応性モノマーと高反応性モノマーの微視的な移動が起こり屈折率変調記録がなされる。しかも該組成物全体が大きく流動せず、表面材により記録層の厚さが均一に保持される結果、回折効率の向上がもたらされる。

#### (実施例)

以下、実施例を挙げて本発明を説明する。

アリルジグリコールカーボネート 22.8g、2,2-ビス(3,5-ジプロモ-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル)プロパン 20g、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート 22g、ベンジル 2.8g、ミヒラケトン 0.9g、および、キシレン 8.5g からなる光重合組成物「A」を調製した。また、アリルジグリコールカーボネート 10g、2,2-ビス(3,5-ジプロモ-4-(2-メタクリロ

イルオキシエトキシ)フェニル)プロパン 18g、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート 9g、ベンジル 1.8g、ミヒラケトン 0.8g、からなる光重合組成物「B」を調製した。これら「A」および「B」をそれぞれ 50×60×1.5mm の2枚のガラス板間に厚味が数μm になるように注入し、150度のオープン中、A は15分間、B は10分間加熱処理して乾板を作製した。これらの乾板は保存中モノマー結晶の析出がなく、また、取り扱い中においてもガラスのずれがなく、持ち運びも簡単であった。さらに、該組成物層は一定の厚さを保持した。次に、He-Cd レーザーを使用して干渉パターン(200mJ/cm<sup>2</sup>)を作り乾板に当てたところ、この操作のみで、数秒から数分で干渉パターンが光重合により再現性良く記録できた。いずれも現像や定着の操作は不要であり、低反応性モノマー部も固化した安定なホログラム(回折効率A、Bとも約40%)ができた。この記録は膜の凹凸ではな

く屈折率変調のみによって行なわれており、可視部にほとんど吸収のない透明なホログラムであること等を確認した。

#### (発明の効果)

本発明の方法によれば、固化した表面材-光重合組成物-表面材の3層構造体を被って可干渉光を照射するので、操作中、ガラスなど表面材がずれず、手もよごれない。また、再現性良く、高回折効率の屈折率変調型ホログラム記録ができる。

特許出願人

工業技術院長

杉浦 賢

指定代理人

工業技術院

大阪工業技術試験所長

小見山 亨

#### 手続補正書

平成 2 年 2 月 27 日

官  
庁  
(1,800円)  
特許庁長官 殿  
(特許庁審査官 殿)



#### 1. 事件の表示

平成 1 年 特 許 願 第 172635 号

#### 2. 発明の名称

ホログラム記録材料とそれを用いる記録方法

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (114) 工業技術院長 杉 浦 賢

#### 4. 指定代理人

住所 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号

氏名 (0032) 工業技術院大阪工業技術試験所長

小見山 亨



#### 5. 補正命令の日付 自 発

#### 6. 補正により増加する請求項の数 1

#### 7. 補正の対象 明細書(全文)

#### 8. 補正の内容 (1) 明細書全文を別紙の通り補正す

特許庁  
2.3.1

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ホログラム記録材料とそれを用いる記録方法

## 2. 特許請求の範囲

1. アリルジグリコールカーボネートと、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル)プロパンと、光重合開始剤とから成ることを特徴とするホログラム記録材料。

2. アリルジグリコールカーボネートと、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル)プロパンと、光重合開始剤とから成るホログラム記録材料を2枚の表面材の間に挟み、これを加熱処理した後、可干渉性光を照射することを特徴とするホログラム記録方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はホログラム記録材料とそれを用いる

記録方法に関し、特に加熱処理をするための記録材料と、この記録材料を加熱処理する記録方法に関する。

(従来の技術)

ホログラムは、レーザー等の可干渉光の干渉パターンを感光材料等に記録したものである。これらは三次元画像作成や光学素子等として利用されている。ホログラム記録用の材料として要求される特性は、He-Ne(波長633nm)、Ar(波長515、488nm)、He-Cd(波長442nm)等のレーザー光に感光性があること、ホログラムの回折効率が高いこと、解像力が高いこと、現像処理が簡単であること等である。現在までに実用的な感光材料として、重クロム酸ゼラチンや通常の写真材料に用いられている銀塩乾板に漂白処理を施したものが知られている。しかし、銀塩は高い感度を持ち、また重クロム酸ゼラチンは高い回折効率を有するものの、ホログラム作製の処理が複雑で、特に湿式の現像定着処理が必要という欠点があった。

この問題を克服する方法として、2種のモノマー混合物を主体とした光重合型記録材料を用いる方法が提案された(W.J.Tomlinson等、Appl. Opt., vol 15、534(1976))。つまり、干渉パターンの光量の多い部分を光重合することによってその部分の屈折率変調を起こし、記録するのである。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記従来の材料では光量の少ない部分は未反応モノマーとして残り、紫外線等の全面露光によって記録を安定化させる必要があった。また、レーザー感光性、回折効率、解像度などの実用性能が不十分であるなど欠点を有していた。

また、かかる従来の光重合型記録材料は液状であるがゆえに、ガラスやプラスチックなどの表面材の間に注入したままであると、手に付着したり、表面材がずれたりするなど必ずしも満足できるものではなかった。さらに、ホログラム記録中に組成物の流動があったりして、記録

が不能になるか、再現性良く行なうのに障害になっていた。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、光反応性および屈折率が大きく異なる複数種のモノマーを含有する光重合材料について、組成等を鋭意研究した結果、これまで重合性が低いためにあまり省みられなかったアリル基含有モノマーと臭素含有芳香族モノマーとを組み合わせたときに、諸物性の良いホログラムが単なる露光操作だけで得られることを見出し、さらにこの記録材料を加熱処理して固定化し、可干渉性光を照射すると良好な結果を得ることを見出した。

すなわち、本発明は、アリルジグリコールカーボネートと、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル)プロパンと、光重合開始剤とから成るホログラム記録材料に関する。

また、本発明はアリルジグリコールカーボネートと、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-

ー(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル)プロパンと、光重合開始剤とから成るホログラム記録材料を2枚の表面材の間に挟み、これを加熱処理した後、可干渉性光を照射することの特徴とするホログラム記録方法に関する。

本発明のホログラム記録材料において、主剤モノマーとして使用するアリルジグリコールカーボネートは分子中に2個のアリル基を含み、低反応性モノマーとして働く。これを単独で重合した樹脂の屈折率は約1.5である。また、副剤モノマーとして使用する2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル)プロパンは分子末端に2個のメタクリル基を持ち、光重合性に富んだ高反応性モノマーとして働く。これを単独重合した樹脂の屈折率は約1.6と高い。

配合量は、主剤が30~70wt%の範囲なのに対し、副剤が70~30wt%の範囲で使用するのが好ましい。この範囲外であると回折効率の高い記録が得られないばかりか全く記録

様の目的で加えてもよい。例えば、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン等がモノマー全量に対して0.5~20wt%程度使用される。

記録材料がその間に保持される表面材としては、ガラス板、プラスチック板、プラスチックフィルムなど、透明性の良いものが使用される。

加熱処理は、2枚の表面材の間に光重合組成物を注入した後、これを50~200℃に設定したオーブン内に数分~数十分放置することで行なわれる。取り出して室温にもどしても、モノマー結晶の析出はなく、表面材がずれることもない。次にこの乾板を用いてホログラム作製をするのであるが、一般に良く知られた方法と同様にしてできるので、ここでの説明は省略する。

#### 〔作用〕

本発明の記録材料に干渉パターンを露光すると、まず光量の多い部分で高反応性モノマーが優先して重合し、体積収縮を来す。ついで拡散

できない場合がある。

光重合開始剤としては、He-Ne(波長633nm)、Ar(波長515、488nm)、He-Cd(波長442nm)等のレーザー光を吸収してラジカルを発生するものが用いられる。良く知られた光重合開始剤としては、ハロゲン、カルボニル化合物、過酸化物等のラジカル発生剤と色素との組み合わせがある。例えば、ベンジルミヒラケトン、ベンジルアクリジンイエロー、ハロゲン化合物-メロシアンなどである。添加量は、モノマー全量に対してラジカル発生剤および色素がそれぞれ0.5~10wt%程度使用される。

これら以外に、前記の主剤と副剤の混合物の粘度を調節し、相溶性を良くするために、スチレン、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレートなどの光重合性モノマーを、主剤と副剤の合計量の同量程度まで加えてもよい。また、少量の有機溶媒も同

によって、結果的には高反応性モノマーは光量の多い部分へ、低反応性モノマーは光量の少ない部分へと移動した形で重合がさらに進む。一方、光量の少ない部分でも光量の多い部分に比べて少しの遅れは生じるが重合は進行する。これは、低反応性モノマーとして存在するアリルジグリコールカーボネートの分子中にはアリル基が2個含まれること及び少量の臭素含有芳香族モノマーの共存下での重合性の向上によってもたらされる。これらの結果、光量の多い部分は屈折率の高い重合物を与え、逆に光量の少ない部分は屈折率のより低い重合物組成となり、光量に応じた組成分布の反映として干渉パターンが屈折率変調によりリアルタイムに、かつ、安定に記録できる。

また本発明の記録方法によって表面材に覆われた光重合性組成物全体を加熱処理すると、該組成物が熱重合し、高粘度状態ないしほとんど固体状態にまで達す。この結果、表面材が動いたり、剥がれたりしない程度に固定化される。



このように処理した乾板は、まだ十分に光重合性能を残存しているため、可干渉性光を照射して情報の書き込みをすると、低反応性モノマーと高反応性モノマーの微視的な移動が起こり屈折率変調記録がなされる。しかも該組成物全体が大きく流動せず、表面材により記録層の厚さが均一に保持される結果、回折効率の向上がもたらされる。

#### (実施例)

以下、実施例を挙げて本発明を説明する。

アリルジグリコールカーボネート22.8g、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル)プロパン20g、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート22g、ベンジル2.8g、ミヒラケトン0.9g、およびキシレン8.5gからなる記録材料「A」を調製した。また、アリルジグリコールカーボネート10g、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル)プロパ

ン18g、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート9g、ベンジル1.8g、ミヒラケトン0.6g、からなる記録材料「B」を調製した。これら「A」および「B」をそれぞれ50×60×1.5mmの2枚のガラス板間に厚味が数μmになるように注入し、150度のオーブン中、Aは15分間、Bは10分間加熱処理して乾板を作製した。これらの乾板は保存中モノマー結晶の析出がなく、また、取り扱い中においてもガラスのずれがなく、持ち運びも簡単であった。さらに、該組成物層は一定の厚さを保持した。次に、He-Cdレーザーを使用して干渉パターン(200mJ/cm<sup>2</sup>)を作り乾板に当てたところ、この操作のみで、数秒から数分で干渉パターンが光重合により再現性良く記録できた。いずれも現像や定着の操作は不要であり、低反応性モノマー部も固化した安定なホログラム(回折効率A、Bとも約40%)ができた。この記録は膜の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行なわれており、可視部にほとん

ど吸収のない透明なホログラムであること等を確認した。

#### (発明の効果)

本発明のホログラム記録材料によれば、従来のホログラム記録材料のように現像や定着の操作を行なうことなく、単に感光板を露光するだけで、屈折率変調ができ、回折効率および分解能等が高く、かつ、操作性に優れたホログラム記録材料を提供することができる。

また本発明のホログラム記録方法によれば、固着した表面材-光重合組成物-表面材の3層構造体を扱って可干渉光を照射するので、操作中、ガラスなど表面材がずれず、手もよごれない。また、再現性良く、高回折効率の屈折率変調型ホログラム記録ができる。

特許出願人 工業技術院長 杉 浦 賢  
指定代理人 工業技術院大阪工業技術試験所長  
小見山 亨